

MENU

SEARCH

INDEX

JAPANESE

1 / 1

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-303937

(43)Date of publication of application : 27.10.1992

(51)Int.Cl.

H01L 21/52  
 C08K 9/06  
 C08L 63/00  
 C09J163/00  
 H01B 1/20  
 H01B 1/22  
 H05K 1/09  
 // C09J 9/02

(21)Application number : 03-133743

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.1991

(72)Inventor : IMAI TSUTOMU  
MIZUNO MASUO

## (54) CONDUCTIVE RESIN PASTE FOR SEMICONDUCTOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a conductive resin paste whose stress-relaxing property is excellent by a method wherein a silver powder, bisphenol F and hydrophobic ultrafine-particle silica powder which has been reacted with a latent amine compound, an epoxy resin, an organosilicon halide or alcohols are used as essential components.

CONSTITUTION: The following are mixed in a prescribed ratio: a flakelike silver powder whose particle size ranges from 1 to 50 $\mu$ m and whose average particle size is 3 $\mu$ m; a liquid epoxy resin of diglycidylether (content of hydrolytic chlorine: 300ppm; epoxy equivalent: 180) obtained by the reaction of bisphenol with epichlorohydrin; isophthalic acid hydrazide of bisphenol F and by a latent amine compound; a hydrophobic ultrafine-particle silver powder whose average particle size for its primary particles is 12 $\mu$ m and which has replaced in about 70% of a silanol group on the surface with dimethyldichlorosilane. They are kneaded by using three rolls; a conductive paste is prepared. Air bubbles in the conductive paste are removed in a vacuum chamber at 2mmHg for 30 minutes.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-303937

(43) 公開日 平成4年(1992)10月27日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/52	E	9055-4M		
C 0 8 K 9/06				
C 0 8 L 63/00	N L D	8416-4 J		
C 0 9 J 163/00	J F N	8416-4 J		
H 0 1 B 1/20	D	7244-5 G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-133743

(22) 出願日 平成3年(1991)3月29日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社  
東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72) 発明者 今井 勉

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住  
友ベークライト株式会社内

(72) 発明者 水野 増雄

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住  
友ベークライト株式会社

(54) 【発明の名称】 半導体用導電性樹脂ペースト

## (57) 【要約】

【構成】 銀粉、ビスフェノールF及び潜在性アミン、常温で液状で、加水分解性塩素含有率が500ppm以下のエポキシ樹脂及び平均粒径が2～50nmで表面のシラノール基の50%以上をジメチルジクロロシラン又はジメトキシジシロキシルシランで処理した疎水性の超微粒子シリカ粉末を主成分とし、銀粉を50～90重量%、シリカ粉末を0.1～5重量%含む半導体用導電性樹脂ペースト。

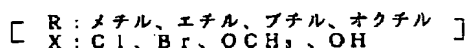
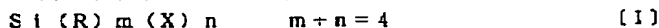
【効果】 摺変度が高く、ディスペンサー塗布時のたれや糸ひきがない。作業時のペーストの経時変化が非常に小さく、かつ硬化物の弾性率が小さく応力緩和性に優れている。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 銀粉、(B) ビスフェノールF及び潜在性アミン化合物、(C) 常温で液状で加水分解性塩素含有率が500ppm以下であるエポキシ樹脂及び(D) 一次粒子の平均粒径が2～50nmでかつ表面のシラノール基の50%以上と下記式〔I〕で示される有\*



## 【発明の詳細な説明】

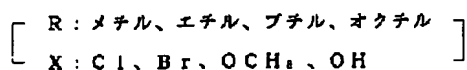
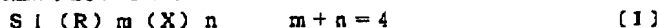
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体素子を金属フレーム等に接着する導電性樹脂ペーストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 エレクトロニクス業界の著しい発展により、トランジスター、IC、LSI、超LSIと進化してきており、これら半導体素子に於ける回路の集積度が急激に増大すると共に大量生産が可能となり、これを用いた半導体製品の普及に伴って、その量産に於ける作業性の向上並びにコストダウンが重要な問題となってきた。従来は半導体素子を金属フレームなどの導体にAu-Si共晶法により接合し、次いでハーメチックシールによって封止して、半導体製品とするのが普通であった。しかし量産時の作業性、コストの面より、樹脂封止法が開発され、現在は、一般化されている。これに伴い、マウント工程に於けるAu-Si共晶法の改良としてハンダ材料や導電性樹脂ペースト即ちマウント用樹脂による方法が取り上げられるようになった。

【0003】 しかし、ハンダ法では信頼性が低いこと、素子の電極の汚染を起こし易いこと等が欠点とされ、高熱伝導性を必要とするパワートランジスター、パワーICの素子に使用が限られている。これに対しマウント用樹脂はハンダ法に比べ、作業性に於いても信頼性等に於いても優れており、その需要が急激に増大している。反面、マウント用樹脂ペーストは液状エポキシ樹脂中に銀粉を分散させたものであるが、銀粉の沈降により、揺変度が増大し易く、そのため揺変度が小さくなると、ディスペンサー塗布時にたれ、糸ひきが発生する等、作業性が悪い。超微粒子のシリカ粉末を添加すれば、銀粉の沈降が防止でき、揺変度が高くなり、ディスペンサー塗布時たれ、糸ひき性がなくなり、又、超微粒子シリカ粉末がペースト中の揮発成分を吸着するので、硬化時樹脂がにじみでるいわゆるブリーディングや、発生ガスによる基板の汚染を防止して作業性が良好になる事はよく知ら※



【0007】 本発明に用いる銀粉としては、ハロゲンイオン、アルカリ金属イオン等のイオン性不純物の含量が

\* 有機珪素ハロゲン化合物あるいはアルコール類と反応させた疎水性の超微粒子シリカ粉末を必須成分とし、銀粉を50～90重量%、疎水性の超微粒子シリカ粉末を0.1～5重量%含有することを特徴とする半導体用導電性樹脂ペースト。

10%以下である。しかし、通常の超微粒子シリカ粉末では、表面のシラノール基がペースト中の樹脂成分と徐々に水素結合し、粘度が増大し、揺変度が低下し、良好な作業性が経時変化により悪化してくるという欠点があった。

【0004】 又最近、IC等の集積度の高密度化によりチップが大型化してきており、金属フレームもコストダウンのため42合金フレームより、銅フレームが多く用いられるようになってきた。チップの材料であるシリコンの熱膨張率が $3 \times 10^{-6}$  /℃であり、銅フレームの熱膨張率が $20 \times 10^{-6}$  /℃で、従来の42合金フレームに比して差が大きく、通常のエポキシペーストでは三次元硬化で架橋密度が高く、弾性率が大きくなり、冷却の際のチップと銅フレームとの歪を吸収する事が出来ず、チップに反りやクラックの特性不良が発生する。又弾性率の小さい線状ポリイミド樹脂をペーストとして用いるには、多量の極性溶媒に溶解しなければならず、硬化加熱時に溶剤の抜け跡としてポイドが発生し、接着強度の低下、電気伝導度、熱伝導度の不良の原因となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記のような従来技術の欠点を改良し揺変度が高く硬化時のブリーディングや発生ガスが少なく作業時のペーストの経時変化が少ない応力緩和性に優れた導電性樹脂ペーストを提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、(A) 銀粉、(B) ビスフェノールF及び潜在性アミン化合物、(C) 常温で液状で加水分解性塩素含有率が500ppm以下であるエポキシ樹脂及び(D) 一次粒子の平均粒径が2～50nmでかつ表面のシラノール基の50%以上と下記式〔I〕で示される有機珪素ハロゲン化合物あるいはアルコール類と反応させた疎水性の超微粒子シリカ粉末を必須成分とし、銀粉を50～90重量%、疎水性の超微粒子シリカ粉末を0.1～5重量%含有する半導体用導電性樹脂ペーストである。

好ましくは10ppm以下であることが望ましい。また形状としてはフレーク状、樹枝状や球状等のものが用いられる。また比較的粗い銀粉と細かい銀粉とを混合して用いることもでき、形状についても各種のものを適宜混合してもよい。本発明において導電性樹脂ペースト中の銀粉含有量を50~90重量%とした理由は50重量%より少ないと硬化物の導電性が著しく低下してしまうからである。一方90重量%より多いとペーストの粘度が高くなり過ぎて実質上使用できない。

【0008】本発明に用いる硬化剤としてのビスフェノールFはエポキシ基と反応する水酸基を1分子中に2個有する、いわゆる2官能性硬化剤であるため、架橋密度が低く低弾性率である。しかし単独では固型状態で水酸基当量が大きく、多量に配合するため、粘度があがり実用に適さない。そこでビスフェノールFより当量の小さい潜在性アミン化合物を併用することにより、粘度がそれほど高くなり、又潜在性であるため、保存性にも優れた低弾性率のペーストを得られることを見出した。潜在性アミン化合物としては、アジピン酸ヒドラジド、ドデカン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジド、p-オキシ安息香酸ジヒドラジド等のカルボン酸ヒドラジドやジシアンジアミドがある。

【0009】本発明に用いるエポキシ樹脂は常温で液状のものであるのに限定しているが、常温で液状のものでないと銀粉との混練において、溶剤を必要とする。溶剤は気泡発生の原因となり、硬化物の導電性を著しく低下させ使用できない。また、エポキシ樹脂に含まれる加水分解性塩素量を500ppm以下に限定しているが、このようなエポキシ樹脂を用いる事により導電性ペーストから抽出される塩素の量を大巾に低減することができる。抽出された塩素は半導体素子表面のアルミ配線腐食をひきおこす原因となるため、抽出量が少なければそれだけ信頼性が高くなる。

【0010】加水分解性塩素含有量の測定は以下のようにして行う。エポキシ樹脂0.5gをジオキサン30mlに完全に溶解させ、これに1N-KOH液(エタノール溶液)5mlを加え、30分間煮沸還流する。これに80%アセトン水を100ml加え、さらに濃HNO<sub>3</sub>2mlを加え、0.01N-AgNO<sub>3</sub>水溶液で電位差滴定を行う。

【0011】本発明に用いるエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノールノボラックとエピクロルヒドリンとの反応で得られるジグリシジルエーテルで常温で液状のもの、ビニルシクロヘキセンジオキシド、ジシクロペンタジエン、ジオキシド、アリサイクリックジエポキシ-アジベイトのような脂環式エポキシ、更にはn-ブチルグリシジルエーテル、パーサティック酸グリシジルエステル、ステレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンジエポキシドの

ような通常エポキシ樹脂の希釈剤として用いられるものがある。

【0012】本発明に使用するシリカ粉末は一次粒子の平均粒径が2~50nmでかつ表面のシラノール基の50%以上と式〔I〕の化合物とを反応させた疎水性の超微粒子シリカ粉末である。また該ペーストは銀粉と常温で液状のエポキシ樹脂とビスフェノールF及び潜在性アミン化合物および超微粒子シリカ粉末からなるなど超微粒子シリカ粉末を0.1~5重量%以下含有する。

【0013】一次粒子の平均粒径が50nmを超えると作業性の向上、あるいは銀粉の沈降防止等の期待する効果が現われない。2nm未満だとかさ密度が小さくなるため空気中に舞い易く秤量などの仕込みが困難であり、またペースト混練時においても均一に混練できず、固まりのまま残存しやすいため好ましくない。また表面の疎水化処理を施していないシリカ粉末では徐々に粘度、揺動度の低下が起こりたれや糸引きの原因となり実用上非常に不都合である。

【0014】また超微粒子シリカ粉末の添加量が0.1重量%未満だと銀粉の沈降を防ぎ揺動度も高くして作業性を良好にするという添加の目的が達せられない。5重量%を超えるとペーストの粘度が高くなりすぎるとともに導電性が著しく低下するので実用的でない。

【0015】更に本発明の樹脂組成物には必要に応じて硬化促進剤、顔料、染料、消泡剤等の添加剤を用いることができる。本発明の製造方法は例えば各成分を予備混合し、三本ロールを用いて混練し、ペーストを得て真空下脱泡することなどがある。

【0016】

【実施例】以下実施例を用いて本発明を具体的に説明する。配合割合は重量部とする。

【0017】

【実施例1】粒径1~50μmで平均粒径3μmのフレーク状銀粉とビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応により得られるジグリシジルエーテル(加水分解性塩素含有量300ppm、エポキシ当量180)の液状エポキシ樹脂(A)とビスフェノールF及び潜在性アミン化合物のイソフタル酸ヒドラジドと一次粒子の平均粒径が12μmでかつ表面のシラノール基の約70%をジメチルジクロロシランで置換した疎水性の超微粒子シリカ粉末(A)を表1に示す割合で配合 三本ロールで混練して導電性ペーストを作成した。この導電性ペーストを真空チャンバーにて2mmHgで30分間脱泡した後各種の性能を評価した。評価結果を表1に示す。

【0018】実施例2~4

表1に示す配合割合で実施例1と同様にしてペーストを作成し評価した。評価結果を表1に示す。エポキシ樹脂(B):フェノールノボラックとエピクロルヒドリンとの反応より得られるジグリシジルエーテル(加水分解性塩素含有量200ppm、エポキシ当量180)超微粒

5

子シリカ粉末 (B) : 一次粒子の平均粒径が  $12 \mu\text{m}$  でかつ表面のシラノール基の約 55% をジメトキシジオクテチルシランで置換したシリカ粉末

【0019】比較例 1~6

表 1 に示す配合割合で実施例 1 と同様にしてペーストを作成し評価した。評価結果を表 1 に示す。エポキシ樹脂 (C) : ビスフェノール A とエピクロロヒドリンとの反応により得られるジグリシジルエーテル (加水分解性塩

6

素含有量 700 ppm、エポキシ当量 180) 硬化剤フェノールノボラック (B) : 軟化点  $110^\circ\text{C}$ 、水酸基当量 105 超微粒子シリカ粉末 (C) : 一次粒子の平均粒径が  $12 \mu\text{m}$  で表面処理を施してない親水性のシリカ粉末

【0020】

【表 1】

項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
組成 (重量%)										
エポキシ樹脂 (A) 当量 (300ppm)	72	76	85	14	75	74	45	72	70	74
エポキシ樹脂 (B) 当量 (300ppm)	14	12.4	20	13	14	15	22.5	12.5	13.5	13.3
エポキシ樹脂 (C) 当量 (700ppm)	5	4.4	6.5	5	5	5	11.2	4	6	4.7
新製クレジリシランエーテル	1	0	5	8	5	3	8.3	5	10	8
硬化剤 (A) ビスフェノール A	1	1	1	1	1	2	6	1	1	1
硬化剤 (B) フェノールノボラック	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硬化剤 (C) 親水性ジグリシジルエーテル	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
超微粒子シリカ粉末 (A) 疎水性	1	0.2	2.5	1	1	1	1	5.5	0.5	1
超微粒子シリカ粉末 (B) 疎水性	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
超微粒子シリカ粉末 (C) 疎水性	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
超微粒子シリカ粉末 (D) 疎水性	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
チップひずみ (%)	6	7	8	6	7	14	17	8	6	7
粘 度 (初期値)	240	330	320	282	210	298	180	551	243	305
粘 度 (*3日後)	216	228	323	280	217	220	191	544	190	300
粘度変化率 (%)	3.6	3.2	3.8	3.7	2.5	3.6	3.4	4.8	2.1	3.4
粘度変化率 (*3日後)	3.6	3.2	3.8	3.5	2.5	2.9	3.3	4.6	2.3	3.4
未引き性 (初期値)	0	6	6	6	9	6	8	15	17	6
未引き性 (*3日後)	6	7	6	7	10	13	7	16	21	7
発生ガス量 (初期値)	3.5	3.4	3.5	3.6	5.2	3.5	4.2	3.3	4.8	3.4
発生ガス量 (*3日後)	3.6	3.5	3.5	3.7	5.0	4.2	4.3	3.3	5.4	3.5
地 量 ppm	14	11	15	12	14	13	19	16	15	48
タ 量 mg	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	20	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下
ブ リ ー ド 量	0.03	0.04	0.03	0.03	0.50	0.03	0.04	0.02	0.03	0.03
体 積 抵 抗 率 $\Omega\text{-cm}$	$1 \times 10^{-1}$	$6 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$	$8 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-1}$	$1 \times 10^{-1}$	$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-1}$
総 合 評 価	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×

\* 25℃の雰囲気中で3日放置した後測定

## 評価方法チップ歪

銅フレーム上に銀ペーストを塗布しシリコンチップ（サイズ：6×12×0.3mm）をマウントして200℃1時間オープン中で硬化した。これを表面粗さ計にてチップの両端を結ぶ線上から垂直にチップの反りの頂上までの高さを測定した。粘度E型粘度計（3°コーン）を用い、25℃、2.5rpmで測定し粘度とした。

## 揺変度

上記粘度の測定と同様に25℃、0.5rpmでの値を測定し、次式により算出した値を揺変度とした。揺変度×10

$$\text{発生ガス量} = \frac{(\text{硬化前の重量}) - (\text{硬化後の重量})}{(\text{硬化前の重量})} \times 100$$

## 【0021】塩素量

ペーストの硬化物を微粉碎して、蒸留水中で125℃、20時間処理し、抽出された塩素量を測定した。

## ペーストのたれ

内径0.6mmのニードルをつけたシリンジにペーストを5ml入れ、ニードルを下にして試験管たてに垂直にたて30分後ニードルの先端にたれたペーストの重量を測定した。

【0022】ブリード量内径1mmのニードルをつけたシリンジにペーストを入れ、ディスペンサーにより銀めっきした銅フレーム上にペーストを塗布し、200℃のオープン中で1時間硬化する。硬化する前のペーストの中心から最長のペーストの端までをa、硬化後の最長のペーストの端までをbとしてブリード量を算出する。

$$\text{ブリード量} = \frac{b}{a}$$

\* = (0.5rpmでの粘度) / (2.5rpmでの粘度)

## 糸ひき性

導電性樹脂ペーストの中へ直径1mmφのピンを深さ5mmまで沈めて、それを300mm/分の速度で引き上げペーストが切れた時の高さを測定した。

## 発生ガス量

一定量（約1g）のペーストを薄手のスライドガラス（厚さ0.1mm）上に塗布し、硬化前後の重量変化から次式を用い、重量減少率として求めた。

## 体積抵抗率

スライドガラス上にペーストを幅4mm、厚さ30μmに塗布し200℃オープン中で1時間硬化した後、硬化物の体積抵抗率を測定した。

## 【0023】

【発明の効果】本発明の導電性樹脂ペーストは揺変度が高くディスペンサー塗布時のたれや糸ひきがなく、且つ作業時の経時変化が非常に小さく硬化時のブリーディングや発生ガスによる基板の汚染がなく、硬化物の弾性率が小さく応力緩和性に優れた高信頼性であり、銅、42アロイ合金等の金属フレーム、セラミック基板、ガラスエポキシ等の有機基板へのIC等の半導体素子の接着に最適である。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

片内整理番号

FI

技術表示箇所

H01B 1/22

D 7244-5G

H05K 1/09

D 8727-4E

// C09J 9/02

JAR

6770-4J